

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-277601

(P2003-277601A)

(43)公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード (参考)
C08L 75/04		C08L 75/04	4J002
101/00		101/00	4J038
C09D 5/02		C09D 5/02	4J040
175/04		175/04	
201/00		201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-85608 (P2002-85608)

(22)出願日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(71)出願人 000002886
 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 北田 満
 大阪府大阪市鶴見区横堤3-2-18

(72)発明者 久場 一生
 大阪府堺市鳳西町1-80-1-607

(74)代理人 100088764
 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合型ポリウレタン樹脂水性分散体

(57)【要約】

【課題】 接着剤として各種基材への接着性、及び接着加工後の耐熱性に優れ、更に80℃以下の低温条件下での加工適性に優れる複合型ポリウレタン樹脂水性分散体を提供する。

【解決手段】 自己乳化性の末端イソシアネート基含有親水性ウレタンプレポリマー (A) と、数平均分子量が500～20,000の疎水性樹脂 (B) とから得られることを特徴とする複合型ポリウレタン樹脂水性分散体であり、(A) と (B) の割合が (A) / (B) = 99 / 1～40 / 60 固形分重量比であり、(A) が親水性基としてアニオン性基、又はアニオン性基とノニオン性基を有する。また、水性接着剤及び水性コーティング剤が該水性分散体を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】自己乳化性の末端イソシアネート基含有親水性ウレタンプレポリマー(A)と、数平均分子量が500～20,000の範囲の疎水性樹脂(B)とから得られることを特徴とする複合型ポリウレタン樹脂水性分散体。

【請求項2】親水性ウレタンプレポリマー(A)と疎水性樹脂(B)との割合が、(A)/(B)=99/1～40/60(固体分重量比)である請求項1記載の複合型ポリウレタン樹脂水性分散体。

【請求項3】親水性ウレタンプレポリマー(A)が親水基として、アニオン性基、又はアニオン性基とノニオン性基を有する請求項1又は2記載の複合型ポリウレタン樹脂水性分散体。

【請求項4】請求項1～3の何れか一項に記載の複合型ポリウレタン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする水性接着剤。

【請求項5】請求項1～3の何れか一項に記載の複合型ポリウレタン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする水性コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に水性接着剤及び水性コーティング剤のベース樹脂として使用した場合に優れた性能を発揮し得る複合型ポリウレタン樹脂水性分散体に関する。更に詳しくは、各種基材における接着性と耐熱性に優れ、プラスチック、皮革、ゴム、紙、木材、繊維、金属、ガラス等の接着加工、含浸加工、バッキング加工、ラミネート加工、コーティング加工に対して有用な複合型ポリウレタン樹脂水性分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ゴム、皮革、金属、ポリ塩化ビニル(PVC)等のプラスチック、発泡体等の各種基材をポリウレタン系水性溶液、分散液、及びこれらを用いて得られる水性接着剤を使用して接着する場合、様々な生産ラインや加工温度等の異なる条件下で加工を行っても、接着直後及び経時で高い接着強度を発現することが重要である。特に溶剤である水を除去した後、貼り合わせを行う加工方法(ドライラミネート加工、真空成型加工等、加工温度:50～80℃程度)では、加工温度付近での接着剤の粘着性を如何に発現し、更に耐熱性を保持してバランスをとるかが、樹脂設計をする上で非常に重要となる。このため、低温での加工適正と耐熱性のバランスのとれた水性接着剤の提供が強く要望されてきた。

【0003】また、コーティング剤としても、各種バインダー、塗料、易接着性を目的としたプライマーコート剤としてポリウレタン樹脂水性分散体は幅広く使用されてきた。特に、プラスチック基材の表面改質(プライマーコート)では、約150℃以上の高温での加工が可能で

あるため、ウレタン系水性プライマーコート剤が主流であった。しかし、近年では基材の熱変形を防止するため低温での加工条件において、基材表面を改質できるプライマーコーティング剤への要望が強く、従来品では満足いくものではなかった。

【0004】ポリウレタン樹脂水性分散体の製造方法については、例えば、米国特許第3036998号公報、米国特許第3756992号公報等に記載されており公知である。

10 【0005】また、特公昭61-35212号公報において、エチレンオキサイド基を有する親水性ウレタンプレポリマーと疎水性ウレタンプレポリマーとを混合することを特徴とするポリウレタン樹脂水分散体の製造方法が記載されている。しかしながら該公報では、エチレンオキサイド基を親水性ウレタンプレポリマー中に40～98重量%含有することから、接着加工後の耐水剥離強度の低下が顕著となり、水性接着剤として求められる耐水性を満足できるものではなかった。

【0006】また、特開平2-20511号公報において、実質的に水に不溶のイソシアネート基末端プレポリマーを自己分散性の水溶性ポリウレタンで乳化分散することを特徴とするポリウレタン樹脂水分散体の製造方法が記載されている。しかし、該公報では、該親水基を部分的に多く含む水溶性ポリウレタンを使用しているため、組成によっては加水分解による分子量低下が顕著になり、粒子安定性が低下する問題があった。

【0007】更に、特開平7-157527公報では、粘着付与剤(タッキファイア)を水性ウレタン樹脂と複合化する製造方法が記載されている。該公報では、粘着付与剤の複合化によるオレフィン基材への接着性の改良が記載されているが、一般的には粘着付与剤の添加により、樹脂の凝集力の低下による基材密着性は向上するものの、接着強度と耐熱性のバランスを最適化するのが困難となる問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、接着剤として各種基材への接着性、及び接着加工後の耐熱性に優れ、更に80℃以下の低温条件下での加工適性に優れる複合型ポリウレタン樹脂水性分散体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下に示す特定の複合型ポリウレタン樹脂水分散体を水性接着剤および水性コーティング剤として使用することにより、各種基材への接着性、及び接着加工後の耐熱性に優れ、更に80℃以下の低温条件下での加工適性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、自己乳化性の末端イソシアネート基含有親水性ウレタンプレポリマー(A)と、

数平均分子量が500～20,000の範囲の疎水性樹脂（B）とから得られることを特徴とする複合型ポリウレタン樹脂水性分散体に関する。

【0011】また、本発明は、前記複合型ポリウレタン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする水性接着剤に関する。

【0012】更に、本発明は、前記複合型ポリウレタン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする水性コーティング剤に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

【0014】本発明の複合型ポリウレタン樹脂水性分散体とは、自己乳化性の末端イソシアネート基含有親水性ウレタンプレポリマー（A）と、数平均分子量が500～20,000の範囲の疎水性樹脂（B）とから得られる。

【0015】本発明で使用する末端イソシアネート基含有親水性ウレタンプレポリマー（A）とは、従来公知の方法により高分子量ポリオール、低分子量ポリオール、分子量300以下のポリアミンの少なくとも1種類以上から選ばれる活性水素を持つ物質とポリイソシアネートから得られる末端がイソシアネート基のウレタンプレポリマーであり、それ単独で水に分散できるものをいう。

【0016】該末端イソシアネート基含有親水性ウレタンプレポリマー（A）の製造において用いられる高分子量ポリオールは、水酸基価が好ましくは10～35.0mg KOH/g（以下単位省略）の範囲であり、より好ましくは水酸基価20～30.0の範囲である。尚、ここで云う「水酸基価」とは、試料1gをアセチル化する際に、水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数である。

【0017】本発明で使用する高分子量ポリオールの代表例としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられ、これら高分子量ポリオールを単独あるいは混合物あるいは共重合物で使用しても構わない。特に、幅広い基材に対する接着性と価格からポリエステルポリオールが主体として使用される。

【0018】上記ポリエステルポリオールとしては、公知慣用の種々のポリカルボン酸類と或いはそれらの諸反応性誘導体と公知慣用の種々の分子量300以下のポリオール化合物を公知慣用の種々の方法で反応させることにより調製される。

【0019】該ポリカルボン酸類としては、例えば、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪（脂環）族ジカルボン酸、多官能成分としてトリメリット酸、ピロメリット酸シクロヘキサントリカルボン酸

等のポリカルボン酸及びそれらの無水物或いはエステル形成性誘導体、またテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-p,p'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びそれらの酸無水物もしくはエステル形成性誘導体、p-ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらポリカルボン酸類は単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。環状エステルとしては、例えば、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0020】一方、該末端イソシアネート基含有親水性ウレタンプレポリマー（A）の製造で使用可能な分子量300以下のポリオールとして、特に代表的なものを例示すると、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等の脂肪族ジオールや、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環族ジオール、ビスフェノールA、ハイドロキノン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン及びそれらのアルキレンオキシド付加体のポリオール、また多官能成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール等が挙げられる。これら分子量300以下のポリオールは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

【0021】また、ポリエーテルポリオールとして特に代表的なものを例示すると、活性水素原子（反応性水素原子）を有する化合物の存在下にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、テトラヒドロフラン又はエピクロルヒドリンなどのような種々の三員環もしくは四員環のエーテル化合物の単独或いは2種以上の混合物を開環重合して得られる重合体である。上記のようなポリエーテルポリオールの代表例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。これらポリエーテルポリオールは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。また、一部メタノール、ブタノール等のモノアルコールにてブロック化されたポリエーテルモノオールについては、高分子量化を阻害しない範囲で使用しても構わない。

【0022】更に、ポリカーボネートポリオールとして

特に代表的なものを例示すると、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコール等のようなジオール類と、ジメチルカルボネート等によって代表されるようなジアルキルカルボネート或いはエチレンカルボネート等によって代表されるような環式カルボネートとの反応生成物等が挙げられる。これらポリカルボネートポリオールは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

【0023】本発明において、ポリウレタン樹脂に水分散性（親水性）を持たせるための親水性基としては、カルボキシレート基及び/又はスルホネート酸基に代表されるアニオン性基が水に対する溶解性が強く親水性基として好ましい。

【0024】該親水性基のポリウレタン樹脂固形分中の含有量は、ポリウレタン樹脂を水分散体にしたときの粒子径と強い相関性を有しており、カルボキシレート基及び/又はスルホネート基の親水性基量としてポリウレタン樹脂固形分に対して50～1000mmol/kgとなるように調製することが好ましい。かかる範囲内であれば、耐水性を損なうことなく粒子安定性が好適な範囲となる。

【0025】また、ポリウレタン樹脂に含まれるカルボキシレート基及び/又はスルホネート基を中和するのに、例えば、アンモニア、トリエチルアミン等の有機アミン、モノエタノールアミン等のアルカノールアミン、ピリジン、モルホリン、Na、K、Li、Ca等の金属塩基から選ばれる少なくとも1種の中和剤を使用することができる。

【0026】カルボキシレート基を含有するポリオール化合物として代表的なものを例示すると、2, 2'-ジメチロールプロピオン酸、2, 2'-ジメチロールブタン酸、2, 2'-ジメチロール酪酸、2, 2'-ジメチロール吉草酸等が挙げられ、これらをポリエステルを合成する際のポリオール成分として用いて得られるカルボキシレート基含有ポリエステルポリオールであっても構わない。

【0027】また、スルホネート基を含むポリエステルポリオールをポリオール成分として使用しても構わない。代表的なものを例示すると、スルホネート基中にカチオンとしてプロトン、Na、K、Li、Ca等の金属イオン、アンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の有機アミンを含む5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸の如きジカルボン酸もしくはそのエステル誘導体を含む芳香族スルホネート基を含有するポリエステルポリオール、更に特公昭49-36693に記載されているもジアミノスルホネート等を使用することができる。

【0028】エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも30重量%以上含有し、更に少なくとも1個以上の活性水素基を含有する分子量300～10,000のポリエチレン・ポリアルキレン共重合体等のノニオン基含有化合物を併用することができる。ノニオン基含有量としてポリウレタン樹脂固形分に対し0～20重量%となるように調製することが好ましい。かかる範囲内であれば、耐水性を損なうことなく粒子安定性が好適な範囲となる。

10 【0029】本発明で使用する低分子量ポリオールは、ポリエステルポリオールの調整において前述した分子量300以下のポリオールの具体例として記載したものと同様のポリオールが使用できる。更に、樹脂の凝集力を阻害しない範囲で、モノアルコールを使用しても構わない。代表的なものを例示すると、メタノール、エタノール、n-ブタノール、イソプロパノール、n-ヘキサン等の分子量300以下のモノアルコール化合物が挙げられる。

【0030】本発明において使用可能な末端イソシアネート基含有親水性ウレタンプレポリマー（A）の製造で使用可能な分子量300以下のポリアミンとして、特に代表的なものを例示すると、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-ないしは1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ないしは1, 3-ないしは1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、ビペラジン、N, N'-ビス-(2-アミノエチル)ビペラジン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジアミン)、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-(4-アミノ-3-ブチルシクロヘキシル)メタン、1, 2-, 1, 3-ないしは1, 4-ジアミノシクロヘキサン又は1, 3-ジアミノプロパン等のジアミン類、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミン、更にはヒドラジン、又はアジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジン誘導体、カナダ国特許第928, 323号、特公昭49-36693号に記載されているものの、ジアミノスルホネート等を使用することができる。

【0031】更に、分子内にアミノ基とアルコール性の水酸基を含有するアミノアルコールも使用することができる、例えば、エタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、N-メチルジイソプロパノールアミン、N-エチルジエチレンアミン、N-エチルジイソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

【0032】一般的にポリアミン、及びアミノアルコールの使用は、プレポリマーの残イソシアネート基を鎖伸長することで高分子量化、耐久性（耐熱性等）の付与の目的で使用されるが、これらポリアミン、及びアミノアルコールをプレポリマー製造段階で使用しても構わない。本発明で使用するポリアミンとしては、耐久性を阻

害しないためにも、官能基数が2以上のポリアミンを単独使用でもよく2種類以上を併用し平均官能基数を2以上にして使用することが好ましい。分子量300以下のポリアミンとしては、残イソシアネート基に対して、好ましくは1.9当量比以下で使用でき、より好ましくは0.6~1.0当量比の範囲で使用し鎖伸長する。この範囲であれば高分子量化する好適な範囲となり、耐久性および耐光性に優れた性能が発現できる。

【0033】本発明において、ポリウレタン樹脂水性分散体を調製するに際し使用される有機ポリイソシアネートとは、下記一般式【1】で示される化合物である。

R(NCO)_n 一般式【1】

(但し、式中のRは、任意の二価の有機基、n≥2である。)

斯かるポリイソシアネート化合物は従来より公知のものが何れも使用できるが、その中で特に代表的なものを例示すると、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ないしは1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン（別名イソホロンジイソシアネート；IPDI）、ビス-（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン（別名水添MDI）、2-ないしは4-イソシアナトシクロヘキシル-2'-イソシアナトシクロヘキシルメタン、1,3-ないしは1,4-ビス-（イソシアナトメチル）-シクロヘキサン、ビス-（4-イソシアナト-3-メチルシクロヘキシル）メタン、1,3-ないしは1,4- α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,4-ないしは2,6-ジイソシアナトルエン、2,2'-、2,4'-ないしは4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン（MDI）、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-ないしはm-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートまたはジフェニル-4,4'-ジイソシアネートなどである。これらのうちでも、とりわけ機械的強度などの点からは、芳香族ジイソシアネート化合物の使用が望ましく、また、とりわけ耐久性、耐光性などの点からは、脂肪族ないしは脂環族ジイソシアネート化合物の使用が望ましい。

【0034】最終水性ウレタン樹脂固形分に対するイソシアネート含有率は、8~30%の範囲が好ましい。この範囲であれば、ウレタン分子の凝集力が好適な範囲となり、高い接着強度発現が可能となる。

【0035】次いで、本発明で使用する疎水性樹脂（B）としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエーテル樹脂（ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等）の中から選ばれる1種類以上の化合物、及び/又は少なくとも2

種類以上からなる共重合体化合物が挙げられる。この中でも、とりわけ幅広い接着性などの点からはポリウレタン樹脂の使用が望ましく、また、価格の点からはポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエーテル樹脂が望ましい。疎水性樹脂（B）としては、親水性ウレタンプレポリマー（A）との反応を考慮し、1級アミノ基及び/又は2級アミノ基を含まないことが好ましい。また、疎水性樹脂（B）としてポリウレタン樹脂を使用する場合、基本的にはイソシアネート基が残存しないポリウレタン樹脂を使用するが、製造時点で残存する若干のイソシアネート基を含むポリウレタン樹脂を使用しても構わない。

【0036】本発明にて使用する疎水性樹脂（B）の数平均分子量としては、好ましくは500~20,000の範囲、より好ましくは800~20,000の範囲であり、かかる範囲であれば樹脂の凝集力を適度に緩和し、耐熱性などが好適な範囲となり好ましい。尚、ここで云う数平均分子量とは、溶離液としてテトラヒドロフラン（THF）を使用し、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー、測定機種：東ソー高速GPC HLC-8220）にて測定し、標準ポリスチレンを使用して作成した検量線から求めた数値である。

【0037】本発明にて複合化する親水性ウレタンプレポリマー（A）と疎水性樹脂（B）の割合は、好ましくは（A）/（B）=99/1~40/60（固形分重量比）、より好ましくは95/5~50/50（固形分重量比）の範囲である。かかる範囲内であれば、水分散性を損なうことなく安定な粒子形成が可能となり、更に樹脂の凝集力が好適な範囲となり、低温で加工を行ったときの初期接着性が向上する。

【0038】本発明のポリウレタン樹脂水性分散体を調製する際、乳化時の微粒子形成、及び脱溶剂後の複合型ポリウレタン樹脂水性分散体中に含まれる残留溶剤を無くすことを考慮すると、沸点150℃以下の有機溶剤を使用することが望ましい。本発明で使用し得る沸点が150℃以下の有機溶媒として特に代表的なものを例示すると、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、アセトニトリル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン等が挙げられ、これらは単独使用でもよく混合溶媒でもよい。この中でポリウレタン樹脂に対する溶解性の高い溶媒として、特にアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエンを単独あるいは混合溶剤として用いることは好適である。また、造膜助剤としてN-メチル-2-ピロリドン、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル等の溶剤を樹脂固形分に対して50重量%以下の含有量で使用しても構わない。

【0039】本発明の複合型ポリウレタン樹脂水分散体を調整する際に乳化剤を併用することもできる。本発明で使用可能な代表的な乳化剤を例示すると、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル型、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル型、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル型、ポリオキシエチレンラウレート型、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ソルビタン誘導体型、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル型等のノニオン系乳化剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩型、ジアルキルサクシネートスルホン酸塩型等のアニオン系乳化剤、カチオン系乳化剤、及び両性イオン系乳化剤が挙げられる。

【0040】これら乳化剤の中でもノニオン系乳化剤、及び／又はアニオン系乳化剤が好適であり、乳化剤の含有量はポリウレタン樹脂固形分に対して、好ましくは10%以下である。これら乳化剤を使用する場合、乳化分散工程前のポリウレタン溶液、あるいはイソシアネート基が残存するプレポリマーに添加した後、乳化分散することが好ましいが、乳化分散工程終了後に添加しても構わない。

【0041】該ポリウレタン樹脂水性分散体を調製する際に必要ならばウレタン化触媒を使用することができる。ウレタン化触媒として代表的なものを例示すると、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、又はN-メチルモルホリン等の種々の含窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、又はオクチル酸錫等の種々の金属塩、ジブチルチジラウレート等の種々の有機金属化合物等である。

【0042】本発明の水性接着剤、及び水性コーティング剤は、本発明の複合型ポリウレタン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする。本発明の水性接着剤、及び水性コーティング剤としては、該ポリウレタン樹脂単独でも構わないが、SBRラテックス樹脂やアクリルエマルジョンに代表されるポリウレタン樹脂以外の水性分散体を、ポリウレタン樹脂固形分／全固形分の比率で、好ましくは1～100重量%の範囲、より好ましくは10～100重量%の範囲で併用しても構わない。

【0043】更に、本発明の水性接着剤、および水性コーティング剤の凝集性を阻害しない範囲で通常の接着剤に使用される副資材及び添加剤、例えば、可塑剤、粘着付与剤（ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂石油樹脂、クマロン樹脂等）、充填剤、顔料、増粘剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、防腐剤等を使用することも可能である。

【0044】該複合型ポリウレタン樹脂水性分散体はこのものの単独でも使用できるが、更に耐久性を向上させる目的で、アミノ樹脂、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、オキソゾリン化合物、ポリイソシアネート化合物のような2官能以上のものを架橋

剤として使用することもできる。これらの中でも、ポリイソシアネート化合物が好ましく、ポリウレタン樹脂固形分に対して0～50重量%の範囲で使用できる。

【0045】上記ポリイソシアネート化合物の代表的なものを例示すると、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン（MDI）、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の3量体からなるポリイソシアネート化合物、又は該ポリイソシアネート化合物とエチレングリコール、1, 3-ブチレンジコール、1, 4-ブチレンジコール、ポリオキシエチレンジコール、長鎖高級アルコール等の低分子活性水素化合物等からなるイソシアネート基末端の化合物等が挙げられる。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例により、一層、具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において、「部」及び「%」は特に断わりのない限り、全て重量基準であるものとする。尚、本発明の複合型ポリウレタン樹脂水性分散体の接着剤、及びコーティング剤に関する性能評価方法については以下の通りである。

【0047】【初期接着強度の評価方法】2枚の接着基材（加硫ゴムシートとポリ塩化ビニルシートの2種類で評価）にポリウレタン樹脂水分散体の接着剤を刷毛で2mm（厚さ）×20mm（幅）×300mm（長さ）の接着基材に100g/m²塗布した後、50℃にて6分間熱風循環乾燥機に入れ再活性する。この乾燥機より取り出した接着基材の接着面同士をゴムローラーで加圧して貼り合わせて、貼り合わせてから2分後の剥離強度をデジタルゲージにて測定した。

接着基材の種類：1) 加硫ゴム（SBR）シート
2) PVCシート

【0048】【経時剥離強度の評価方法】初期接着強度の評価の場合と同様にして作製した貼り合わせ試験片について、貼り合わせ2時間後、及び貼り合わせ1日後の剥離強度を引張試験機で引張速度100mm/分の測定条件にて180度剥離の強度を測定した。

接着基材の種類：1) 加硫ゴム（SBR）シート
2) PVCシート

【0049】【耐熱クリープ性の評価方法】初期接着強度の評価の場合と同様にして作製した貼り合わせ試験片について、3日間室温にて養生硬化させた。該試験片に1kgの錘を吊して、70℃にて30分間熱風循環乾燥機に入れ、180度方向の耐熱クリープ試験を行った。100mmの標線間を剥離した距離（mm）、又は錘が落下した時間を測定した。

【0050】《参考例1》芳香族スルホン酸金属塩基含有ポリエステルポリオール（1）の調製
温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応容器中で

窒素ガスを導入しながら、5-スルホソジウムイソフル酸ジメチル(DMS)1480部と1,6-ヘキサンジオール1240部、及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込み、塔頂温度が60~70℃になるように反応容器内温度を180~190℃で反応物の酸価が1mgKOH/g以下(以下単位省略)になるまでエステル交換反応を行い、次に210℃で2時間反応させる。次い

表1

原料仕込組成

5-スルホソジウムイソフル酸ジメチル	(部)	1480
1,6-ヘキサンジオール	(部)	1240
ジブチル錫オキサイド	(部)	0.5
ε-カプロラクトン	(部)	2280
ポリエステルポリオール(1)の性状		
水酸基価	(mgKOH/g)	120
酸価	(mgKOH/g)	0.3
理論スルホ酸金属塩基含有量(mmol/kg)		

ポリエステルポリオール(1)の性状

水酸基価	(mgKOH/g)
酸価	(mgKOH/g)

理論スルホ酸金属塩基含有量(mmol/kg)

参考例1 (ポリエステルポリオール(1)の調製)

1480
1240
0.5
2280
120
0.3
1080

【0052】《参考例2》疎水性樹脂(U)の調整

1,4-ブチレングリコールとアジピン酸から成るポリエステル(水酸基価=37.4)100部と、ネオペンチルグリコール3部と、メチルエチルケトン55部を加え十分攪拌し溶解させ、ヘキサメチレンジイソシアネート12部を加えて80℃で3時間反応を行った。次いで、メチルエチルケトン28部を投入し60℃まで冷却後、1,4-ブチレングリコールとアジピン酸から成るポリエステル(水酸基価=190)10部を加え、イソシアネート値が0.1%未満になるまで80℃にて反応を行い、不揮発分60%の数平均分子量15,000のウレタン系疎水性樹脂(U)を得た。

【0053】1,4-ブチレングリコールとアジピン酸から成るポリエステル(水酸基価=37.4)100部と、ネオペンチルグリコール3部と、メチルエチルケトン79部を加え十分攪拌し溶解させ、ヘキサメチレンジイソシアネート15部を加えて80℃で3時間反応を行った。次いで、イソシアネート値が1.15%以下になるまで80℃にて反応を行い、不揮発分60%で数平均分子量4,000の疎水性ウレタンプレポリマー(U-P)を得た。

【0054】《実施例1》参考例1で得たポリエステルポリオール(1)を50部と、メチルエチルケトン90部とを十分攪拌し溶解させ、イソホロンジイソシアネート(略称IPDI)55部を加えて80℃で3時間反応させた。次いで、メチルエチルケトン(略称MEK)150部を加え60℃まで冷却後、ネオペンチルグリコール1部と、1,4-ブチレングリコールとアジピン酸から成るポリエステル(水酸基価=56.1)255部を加えて80℃にて反応を行い、イソシアネート値が0.7

で、100℃まで冷却した後、ε-カプロラクトン2280部を仕込み、180℃で3時間開環重合反応することにより、表1に示すように水酸基価120で、酸価0.3のポリエステルポリオール(1)を得た。

【0051】

【表1】

9%以下になったら、50℃まで冷却し親水性ウレタンプレポリマーを得た。それに参考例2で得た疎水性樹脂(U)150部を加えて均一に混合する。次いで、水525部を加え乳化分散した後、10%ピペラジン水溶液43.8部(残イソシアネート基に対してアミン基として90当量%)を加えて乳化分散した。得られた乳化液を脱溶剤することによって不揮発分50%の水分散体を得た。得られた該水分散体100部にSN-シックナーA-812(サンノブコ(株)社製)を1部添加して増粘させた後、水に分散し得るイソシアネート架橋剤CR-60N(大日本インキ化学工業(株)製)を5部加えることにより接着剤を調整した。配合組成について、表2にまとめた。次に、調整した接着剤を2枚のPVCシートに刷毛で100g/m²塗布した後、接着面同士を貼り合わせて、各接着性能の評価を行った。刷毛塗りした後の接着剤は均一な膜厚を示し、貼り合わせた基材は、表3に示した如く、PVC基材及びゴム基材共に、接着強度及び耐熱性に優れるものであった。

【0055】《比較例1》表2に示した如く、実施例1の疎水性樹脂(U)を使用しない以外は実施例1と同様の操作を行い、不揮発分50%の水分散体を得た。得られた該水分散体を実施例1と同様にして接着剤を調製した後、接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行ったところ、表3に示した如く、PVC基材では接着強度及び耐熱性共に比較的良好であったが、基材温度が上昇しにくいゴム基材においては、接着強度及び耐熱性共に十分なものではなかった。

【0056】《比較例2》表2に示した如く、実施例1の疎水性樹脂(U)の使用量を1116部に変更する以外は実施例1と同様の操作を行ったが、乳化後の粒子安定

性が悪く、結果的に凝集した。

【0057】《比較例3》表2に示した如く、実施例1の親水性ウレタンプレポリマーに、疎水性樹脂(U)の代わりに疎水性ウレタンプレポリマー樹脂(U-P)を150部を加えて均一に混合する。次いで、水525部を加え乳化分散した後、10%ビペラジン水溶液59.7部(残イソシアネート基に対してアミン基として90当量%)を加えて乳化分散した。得られた乳化液を脱溶剤することによって不揮発分50%の水分散体を得た。得

られた該水分散体を実施例1と同様にして接着剤を調製した後、接着面同士を貼り合わせ、各接着性能の評価を行ったところ、表3に示した如く、PVC基材では接着強度及び耐熱性共に良好であったが、基材温度が上昇しにくいゴム基材においては、耐熱性は良好であったが接着強度は十分なものではなかった。

【0058】

【表2】

表2:配合組成	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
親水性プレポリマー配合比				
ポリイソシアネート成分				
IPDI (部)	55	55	55	55
ポリオール成分				
ブチレンジシアノエーテル(M _w =2000)(部)	255	255	255	255
材料ペンチルグリコール (部)	1	1	1	1
ポリエステルポリオール(1) (部)	50	50	50	50
溶媒 MEK (部)	240	240	240	240
親水性ブレボリマー固形分 (部)	361	361	361	361
親水性ブレボリマー合計 (部)	601	601	601	601
ウレタン系疎水性樹脂(U) (部)	150		1116	
(U)のM _n =15,000				
疎水性ウレタンブレボリマー(U-P)(部)				150
(U-P)のM _n =4,000				
乳化・鎖伸長工程				
水 (部)	525	420	1200	525
アミノ化合物				
10%ビペラジン水溶液 (部)	43.8	43.8	43.8	59.7
親水性基量 (mmol/kg)	120	150	52	120
親水性ブレボリマー/疎水性樹脂 (固形分比)	80/20	100/0	35/65	80/20
粒子安定性	良	良	ゲル化	良

【0059】尚、表2において、M_wは重量平均分子量を、M_nは数平均分子量を意味する。

【0060】

40 【表3】

表3：接着性能評価結果	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
《PVC基材の場合》				
乾燥後の基材表面温度 45°C				
初期接着強度 (N/20mm)	65	68	測定不能	70
2時間後接着強度 (N/20mm)	90	80	測定不能	85
1日後接着強度 (N/20mm)	110	95	測定不能	95
耐熱クリープ性	30mm剥離	45mm剥離	測定不能	20mm剥離
《ゴム基材の場合》				
乾燥後の基材表面温度 40°C				
初期接着強度 (N/20mm)	35	15	測定不能	12
2時間後接着強度 (N/20mm)	50	25	測定不能	20
1日後接着強度 (N/20mm)	65	30	測定不能	30
耐熱クリープ性	40mm剥離	10分落下	測定不能	40mm剥離

【0061】

【発明の効果】本発明は、80°C以下の低温条件下での加工適性に優れる複合型ポリウレタン樹脂水性分散体を提供し、幅広い基材への接着性を解決するものであり、貼り合わせ直後及び経時後の接着性に優れ、しかも耐熱

性にも優れるポリウレタン水性接着剤及び水性コーティング剤を提供し、ゴム、皮革、金属、ポリ塩化ビニル(PVC)等のプラスチック、発泡体等の各種基材の接着と表面改質等に幅広く利用可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C 0 9 J 175/04
201/00

F I

テマコード(参考)

C 0 9 J 175/04
201/00

F ターム(参考) 4J002 BB02X BB11X BG04X CF00X
CH01X CK02W CK02X GH00
HA06
4J038 CB021 CB022 CB081 CB082
CG141 CG142 DD001 DD002
DF021 DF022 DG051 DG052
DG061 DG062 DG111 DG112
DG121 DG122 DG131 DG132
GA06 GA11 GA13 MA08 MA10
MA14 NA12 NA14
4J040 DA021 DA022 DA101 DA102
DF041 DF042 ED001 ED002
EE021 EE022 EF051 EF052
EF061 EF062 EF111 EF112
EF121 EF122 EF131 EF132
GA07 GA20 GA25 JA03 LA06
LA08